

6/11

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 7 日 (07.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/18493 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 71/12, C08K 5/49, B32B 15/08 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 頼末友裕
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05883 (YORISUE, Tomohiro) [JP/JP]; 〒246-0021 神奈川県
横浜市瀬谷区二ツ橋町546-2-105 Kanagawa (JP). 片寄
(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 30 日 (30.08.2000) 照雄 (KATAYOSE, Teruo) [JP/JP]; 〒285-0005 千葉県
佐倉市宮前1-14-17 Chiba (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手
(26) 国際公開の言語: 日本語 町ビル331 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化 (81) 指定国 (国内): CN, JP, SG, US.
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
番6号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: A curable resin composition which comprises a polyphenylene ether resin, a crosslinking agent, and at least one phosphorus compound selected from the group consisting of melamine polyphosphates having a degree of polymerization of 3 or higher and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide derivatives having a reactive substituent, the amounts of the polyphenylene ether resin, the crosslinking agent, and the phosphorus compound being 10 to 98 parts by weight, 90 to 2 parts by weight, and 10 to 80 parts by weight, respectively, per 100 parts by weight of the sum of the polyphenylene ether resin and the crosslinking agent; a cured object of the composition; a curable composite material comprising the curable resin composition and a substrate; and a cured object of the composite material. The curable resin composition retains the heat resistance characteristic of the polyphenylene ether resin and has sufficient flame retardancy although halogen-free.

(57) 要約:

本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、架橋剤および重合度3以上のポリリン酸メラミンおよび反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物を含有し、該ポリフェニレンエーテル系樹脂および該架橋剤の合計量100重量部に対し、該ポリフェニレンエーテル系樹脂が10~98重量部、該架橋剤が90~2重量部、該リン化合物が10~80重量部の割合で含まれる、硬化性樹脂組成物およびその硬化体、並びにこの硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料およびその硬化体に関する。本発明の硬化性樹脂組成物は、ハロゲンフリーでありながら、ポリフェニレンエーテル樹脂の特徴である耐熱性を維持し且つ十分な難燃性を有している。

WO 02/18493 A1

| |
|-----------------------|
| FP04-0105 -00WO-NC |
| 04.7.-6 |
| SEARCH REPORT |



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

硬化性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ハロゲンフリーの難燃性を有する硬化性樹脂組成物、そのフィルム、および硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化樹脂組成物に関する。更に、本発明は、該硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、硬化性複合材料を硬化して得られる硬化複合材料、その硬化複合材料と金属箔からなる積層体および樹脂付き金属箔に関する。

10 び樹脂付き金属箔に関する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃性を示し、電気産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等として用いることができる。特に、片面、両面、多層プリント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板等として用い

15 ることができる。

背景技術

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えば、プリント配線基板として、従来、フェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが最近注目を浴び、銅張り積層板への応用が試みられている。

- 25 例えば、特開昭61-287739号公報には、ポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートを含む樹脂組成物を硬化させて得られる積層板が、特公平7-37567号公報には不飽和カルボン酸または酸無水物との反応により変性されたポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートを含む硬化性

樹脂組成物およびそれを用いて得られる積層板が、特開昭64-69628号、特開昭64-69629号、特開平1-113425号、特開平1-113426号公報には三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートを含む硬化性樹脂組成物が開示されている。

また、ポリフェニレンエーテルとエポキシを組み合わせた材料として、例えば特公昭64-3223号公報には、ポリフェニレンエーテルとビスフェノールA型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等の各種エポキシ樹脂、およびフェノール類やアミン類等の各種硬化剤を含む硬化性樹脂組成物が開示され、特開平2-135216号公報には、不飽和カルボン酸または酸無水物との反応により変性されたポリフェニレンエーテルとポリエポキシ化合物、およびエポキシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物が開示され、特開平2-166115号公報には、溶融加工されたポリフェニレンエーテルとポリエポキシ化合物、およびエポキシ用硬化触媒からなる硬化性樹脂組成物が開示されている。

以上の組成物は、銅張り積層板を始めとして各種電子材料に用いられるが、その際、樹脂の難燃性は製品安全面から欠くことのできない特性である。そしてこれまで樹脂の難燃化の方法として、芳香族臭素化物や臭素化エポキシ等の有機ハロゲン化合物が用いられてきた。しかしながら、有機ハロゲン化合物は燃焼時に毒性の強いダイオキシンを発生する可能性があり、昨今その使用が制限されて来

そこで、そのような状況に対応すべく、ハロゲンフリーの化合物を用いて、このポリフェニレンエーテル系硬化性樹脂に難燃性を付与しようとする試みがなされて来ている。すなわち、ハロゲンフリーの化合物として、例えば金属水酸化物やリン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム等がこれまで提案されてきた。しかしながら、例えば、金属水酸化物を用いると、この樹脂の特徴である耐熱性は維持されるが、十分な難燃性を付与し難い、リン酸エステルを用いると十分な難燃性は付与されるが耐熱性を維持し難い、ポリリン酸アンモニウムを用いると、耐熱性を維持したまま十分な難燃性も付与できるが、硬化体を水に浸漬すると重量減少が起こり実用に供し得ない等、これまでは、ハロゲンフリーとした場合には、

ポリフェニレンエーテル樹脂の特徴である耐熱性を維持しながら十分な難燃性を付与するのは困難であった。

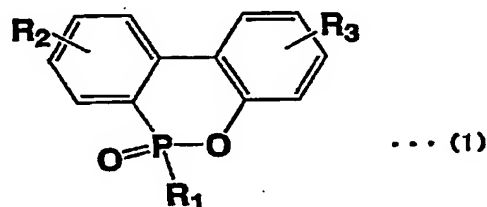
本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、組成物中にハロゲンを含まない、すなわち、ハロゲンフリーでありながら

5 耐熱性を維持し且つ十分な難燃性をも有する硬化性樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明は、第1に、ポリフェニレンエーテル系樹脂（以下、「(A)成分」と略記する場合がある）、架橋剤（以下、「(B)成分」と略記する場合がある）、

10 および重合度3以上のポリリン酸メラミンおよび下記式(1)



15

(ここで、 R_1 は、ビニル基、アリル基、メタリル基または1-ブテニル基であり、 R_2 および R_3 は、水素原子または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基から独立に選択される)

で示される反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキソ誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物（以下、「(C)成分」と略記する場合がある）を含有する硬化性樹脂組成物であり、(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対して、

(A)成分が10~98重量部、(B)成分が90~2重量部、(C)成分が10~80重量部の割合で含まれる硬化性樹脂組成物およびそのフィルムを提供する。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、全体としてハロゲンを含んでいない。

25

ここで、(A)成分であるポリフェニレンエーテル系樹脂が、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、および/またはii) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および/または酸無水物との反応生成物であることは、本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

また、(B)成分である架橋剤が、多官能性不飽和結合含有化合物またはエポキシ樹脂であることは、本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

第2に、本発明は、上記硬化性樹脂組成物（そのフィルムの場合を含む）を硬化して得られた硬化樹脂組成物を提供する。

- 5 第3に、本発明は、上記硬化性樹脂組成物（そのフィルムの場合を含む）と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を5～90重量%の割合で含有することを特徴とする硬化性複合材料を提供する。

第4に、本発明は、上記硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。

- 10 第5に、本発明は、上記硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。

第6に、本発明は、金属箔と金属箔の片面に形成された上記硬化性樹脂組成物の膜からなる樹脂付き金属箔を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を更に詳しく説明する。

- 15 (硬化性樹脂組成物・硬化樹脂組成物)

<ポリフェニレンエーテル樹脂>

- 本発明で用いられる(A)成分、すなわちポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチルー6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと多官能フェノール化合物の存在下で重合して得られた多官能ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているような、2,6-ジメチルフェノールを置換アニリンや脂肪族第2アミンの存在下で重合して得られる含窒素ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。
- 20
25

以上述べたポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.1～1.0の

範囲にあるものが好ましく使用できる。

また、本発明でいうポリフェニレンエーテル系樹脂には変性物も含まれ、このような変性物としては、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂（特開昭64-69628号、特開平1-113425号、特開平1-113426号
5 公報参照）、ii) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および／または酸無水物との反応生成物、が挙げられる。

本発明においては、(B)成分との相溶性を向上させるために、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂として、上記i) および／またはii) の変性物、例えばアリル化ポリフェニレンエーテル、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエー
10 ル等を使用することが特に好ましい。

本発明において、(A)成分は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対し、10～98重量部、好ましくは10～80重量部、より好ましくは20～75重量部の割合で含まれていることが望ましい。(A)成分が10重量部未
15 満の場合は、その硬化体である硬化樹脂組成物の耐衝撃性が低下するという問題を
生じ、98重量部を超えた場合は硬化樹脂組成物の耐薬品性が低下するという問題を
生じる。

<架橋剤>

本発明に用いられる(B)成分、すなわち架橋剤の例としては、ジアリルフタ
レート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロ
20 イル化合物、多官能性イソシアネート、多官能性マレイミド、不飽和ポリエステル、
トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ポリブタジエン、
スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン等の多官能性不飽和結
合含有化合物を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上混合して用い
られる。

25 また、(B)成分である架橋剤としては、エポキシ樹脂を用いることもでき、
エポキシ樹脂としては、一分子中に2個以上のエポキシ基を含有するものであれ
ばよく、公知のものを一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。また
エポキシ樹脂と先に述べた多官能性不飽和結合含有化合物を併せて用いることも
できる。

このようなエポキシ樹脂の代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミン類またはシアヌル酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジル型エポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる〔これらの詳細については、例えば新保正樹編、「エポキシ樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1987）を参照のこと〕。

これらエポキシ樹脂は硬化剤とともに用いることができ、硬化剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物、例えば、アミン系としてジシアンジアミド、芳香族アミン等が、フェノール硬化系としてフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA、アニリン変性・メラミン変性・グアニジン変性・ポリアミド変性等の窒素変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

(A) 成分および (B) 成分に対して硬化剤とともに硬化促進剤を使用することもでき、硬化促進剤としては、通常エポキシ樹脂に使用される硬化促進剤やラジカル開始剤が挙げられ、前者として、例えばイミダゾール化合物が、後者として、例えばパーヘキシン25Bのような通常の過酸化物が挙げられる。

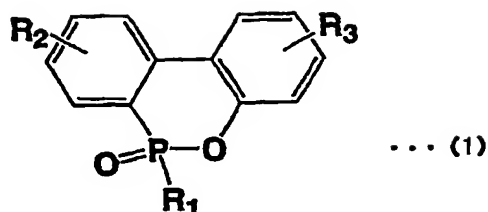
本発明において、(B) 成分として、多官能性不飽和結合含有化合物、例えばトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートを用いることにより、誘電特性並びに耐熱性に優れた硬化体を得ることができる。また (B) 成分として、エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いることにより、硬化時の成型加工性に優れた硬化性樹脂組成物を得ることができる。

本発明において、(B) 成分は、(A) 成分と (B) 成分の合計量100重量部に対し、90～20重量部、好ましくは90～20重量部、より好ましくは80～25重量部の割合で含まれていることが望ましい。(B) 成分が20重量部未満の場合は、硬化樹脂組成物の耐薬品性が低下するという問題を生じ、90重量部を超えた場合は、硬化樹脂組成物の耐衝撃性が低下するという問題を生じる。

<リン化合物>

本発明に用いられる (C) 成分は、重合度3以上のポリリン酸メラミンおよび

下記式 (1)



5

(ここで、 R_1 は、ビニル基、アリル基、メタリル基または1-ブテニル基であり、 R_2 および R_3 は、水素原子または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基から独立に選択される)

- 10 で示される反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上のリン化合物である。

- 重合度が3以上のポリリン酸メラミンにおける重合度は、 ^{31}P -NMRにより測定される。 ^{31}P -NMRの測定で、リン酸基準で0 ppm付近にモノマー、
 15 -10 ppm付近にポリマー末端、-20 ppm付近にポリマー内部のピークが現れるが、これらの強度をそれぞれX、Y、Zとした場合、重合度は $(X+Y+Z) / (X+Y/2)$ により規定される。リン酸の単位構造100%がメラミンと結合せず、一部がアンモニア、アミド、エチレンジアミン、メラム、メレム等の他の含窒素化合物もしくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウム等の金属
 20 で置換されていても、メラミンと結合している部分が過半数を占める場合はポリリン酸メラミンと称する。

- 本発明においては、重合度が3以上、好ましくは5以上のポリリン酸メラミンを用いないと、硬化樹脂組成物または積層体等を水に浸漬した場合、質量減少が起こる。すなわち、本発明においては、重合度が3以上、好ましくは5以上のポリ
 25 リリン酸メラミンが単独で、または2種以上を混合して用いられる。

ポリリン酸メラミンとして本発明で用いることができるものとしては、例えば商品名としてPMP-100 (日産化学社製)、melapur 200 (登録商標、DSM社製)等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いられる。

次に、上記式(1)で示される反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体について具体名を示すと、例えば9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-
 5 (メタリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-(1-ブテニルホスファ)フェナントレン-10-オキシド、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-(アリルホスファ)(2, 7-ジメチルフェナントレン)-10-オキシド、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-(アリルホスファ)(1, 3, 6, 8-テトラメチルフェナントレン)-
 10 10-オキシド、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-(アリルホスファ)(6, 8-ジ-tert-ブチルフェナントレン)-10-オキシド等を挙げる
 ことができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

なおここで、(C)成分として、上記した反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を
 15 単独で用いる場合には、(B)成分として多官能性不飽和結合含有化合物を用いることが好ましい。

以上の(C)成分のうち粉体として用いられるものについては、粉体表面は例えばメラミン樹脂、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂やシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコアルミネート
 20 カップリング剤のようなカップリング剤、もしくは疎水性アエロジルのようなアエロジル等でコーティングされていてもよく、また粉体に不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等のキャリアーを加えペースト状にして用いてもよい。更に、これらの粉体に予め難燃助剤、発泡剤、色調調整剤等として、例えばメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、エチレンジアミン、メラミンシアヌレート、メラム、メレム、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、タルク、
 25 シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、低融点ガラス等を添加し、複合粒子としてもよい。

本発明において、(C)成分は、(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対し、10~80重量部、好ましくは15~60重量部、より好ましく

は20～50重量部の範囲で含まれていることが望ましい。(C)成分の添加量が10重量部未満の場合は、十分な難燃性が発現せず、80重量部を超えた場合には、硬化性樹脂組成物のワニスとしての粘度が上がりすぎ、ワニスとして基材へ含浸できなくなる等の理由で、複合材料の製造が困難になる。また(C)成分
5 の2種以上を組み合わせる場合、その組み合わせには特に限定はなく、どのような組み合わせを用いてもよい。

<その他の成分>

また本発明の硬化性樹脂組成物には、上記(A)～(C)成分に加え、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で、本来の性質を損なわない範囲の量の充
10 填剤や添加剤を配合して用いることができる。

このような充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等を挙げることができる。さらに、(A)成分および(B)成分以外の熱可塑性
15 樹脂、熱硬化性樹脂、例えばポリスチレン、ABS、SBS、水添SBS等のスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を、1種または2種以上配合することも可能である。

<硬化性樹脂組成物・硬化樹脂組成物の製法>

上記の(A)～(C)成分を混合する方法としては、3成分を溶媒中に均一に
20 溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う熔融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフランを単独であるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に
25 溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱熔融し好みの形に成形する加熱熔融法が用いられる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、フィルム形状として良好に使用することができる。このようなフィルムを製造する方法としては、特に限定されることはないが、

例えば (A) ~ (C) 成分と必要に応じて他の成分を溶融もしくは溶媒中に均一に溶解または分散させ、PETフィルム等に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。

- 本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異なるが、80~300℃、より好ましくは120~250℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間程度、より好ましくは1分~5時間である。

- 10 また、この硬化性樹脂組成物は、後述する硬化複合材料と同様、金属箔および/または金属板と張り合わせて用いることができる。

(硬化性複合材料・硬化複合材料)

次に、本発明の硬化性複合材料とその硬化体である硬化複合材料について説明する。

- 15 <硬化性複合材料>

本発明の硬化性複合材料は、本発明の硬化性樹脂組成物と基材からなることを特徴とする。

- ここで用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布および
20 その他合成もしくは天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布または不織布、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布、綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混繊維紙などの天然
25 セルロース系布、ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルムなどがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

このような基材の硬化性複合材料に占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5~90重量部、より好ましくは10~80重量部、さらに好ましくは20~70重量部である。基材の割合が5重量部より少なくなると複合材

料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また、基材の割合が90重量部より多くなると複合材料の誘電特性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。

<硬化性複合材料の製法>

本発明の硬化性複合材料を製造する方法としては、例えば、本発明の(A)～(C)成分と必要に応じて上記カップリング剤等の他の成分とを、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。また(A)～(C)成分を溶融して基材中に含浸してもよい。

含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際、組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

<硬化複合材料>

本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また、一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形することで得られた未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

積層成形および硬化を同時に行う場合、その条件としては、温度：80～30

0℃、圧力：0.1～1000 kg/cm²、時間：1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度：150～250℃、圧力：1～500 kg/cm²、時間：1分～5時間の範囲とすることができる。

(積層体)

- 5 本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200 μm、より好ましくは3～105 μmの範囲である。

本発明の積層体を製造する方法としては、例えば、上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および／または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

- 15 金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。このような接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化性複合材料の場合と同様の条件で行うことができる。

- 20 (樹脂付き金属箔)

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂付き金属箔として使用することもできる。本発明の樹脂付き金属箔とは、金属箔とこの金属箔の片面に形成された本発明の硬化性樹脂組成物とから構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定さ

- 25 れないが、3～200 μm、より好ましくは3～105 μmの範囲である。

本発明の樹脂付き銅箔を製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分とを、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。

塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

(実施例)

- 5 次に本発明の実施形態の例を実施例に基づき説明する。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

[実施例1]

- (A) 成分として、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエー
10 テル)50部； (B) 成分としてトリアリルイソシアヌレート(日本化成社製)46部； ポリスチレン(GPPS、重量平均分子量27万)4部；
(C) 成分として重合度10のポリリン酸メラミン(melapur200(登録商標)、DSM社製)30部； 硬化促進剤としてパーヘキシン25B(日本油脂社製)6部をトルエンに溶解させて硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、こ
15 れに目付107g/m²のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させ硬化性複合材料を得た。

次に硬化後の厚さが約0.8mmとなるように上記硬化性複合材料を6枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔をおいて180℃、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させ積層体を得た。

- 20 得られた積層体について、UL94規格に基づいて燃焼性試験を行ったところ、V-0となった。また、TMA(セイコー電子製TMA-10型)による、積層体の単位温度当たりの線膨張率の変曲点から求めたガラス転移温度は、180℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分は0.0%であった。

25 [実施例2]

<無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成>

特公平7-37567号の参考例3に記載の方法により無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわちドラムブレンダーを用い、実施例1のポリフェニレンエーテル100重量部と無水マレイン酸2重量部、変性促

進剤としてパーヘキサ 25 B (日本油脂社製) 1 重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 230 r p m の条件で二軸押し出し機により押し出して無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。

＜積層体の製造・評価＞

- 5 ポリフェニレンエーテルとして、上記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを用いた他は実施例 1 と同様に、硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性の測定を行ったところ、V-0 となった。また、実施例 1 と同様にして、TMA より求めたガラス転移温度は 176℃であった。更に、25℃、24 時間水浸漬後における積層体の重量減少分は 0.0%であった。

10 〔実施例 3〕

＜アリル化ポリフェニレンエーテルの合成＞

- 特公平 5-8931 号の実施例 2 に記載の方法によりアリル化ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわち三つ口フラスコ中で、実施例 1 で用いたポリフェニレンエーテル 2 g を脱水蒸留した THF 100 ml に溶解させ、窒素気流
15 下で n-ブチルリチウム (1.55 モル/l、ヘキサン溶液) 2.2 ml を加え、窒素雰囲気下で 1 時間加熱攪流した。

- 室温まで冷却した後、アリルプロマイドを 0.40 g 加え、室温のまま 30 分攪拌した。フラスコの内容物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノールによる洗浄を 3 回繰り返し、白色粉末状の生成物を得た。¹H
20 -NMR によりアリル基の置換率を求めたところ、4%であった。

＜積層体の製造・評価＞

- (A) 成分として上記アリル化ポリフェニレンエーテル 60 部； (B) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 40 部； ポリスチレン (GPPS、重量平均分子量 27 万) 4 部； (C) 成分として重合度 10 のポリリン酸メラミン
25 (melapur 200 (登録商標)、DSM 社製) 30 部； 硬化促進剤としてパーヘキシシン 25 B (日本油脂社製) 6 部をトルエンに溶解させて硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、実施例 1 と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性試験を行い V-0 の結果を得た。また、実施例 1 と同様にして TMA から求めたガラス転移温度は 175℃であった。更に、25℃、24 時間水浸漬

後における積層体からの重量減少分は0.0%であった。

[実施例4～5]

硬化性樹脂組成物の組成を表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。

上記実施例1～5の測定結果を表1に示す。

表1

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | | | | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 | | 55 | 66 |
| アリル化ポリフェニレンエーテル | | | 60 | | |
| トリアリルイソシアヌレート ¹⁾ | 46 | 46 | 40 | 45 | 30 |
| GPPS ²⁾ | 4 | 4 | 4 | | 4 |
| PH25B ³⁾ | 6 | 6 | 6 | 6 | |
| PBP ⁴⁾ | | | | | 2 |
| SEBS ⁵⁾ | | | | 10 | |
| シリカ ⁶⁾ | | | | 42 | |
| melapur 200 ⁷⁾ | 30 | 30 | 30 | 30 | 20 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 180 | 176 | 175 | 183 | 169 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

1) 日本化成 (株) 製 トリアリルイソシアヌレート

10 2) 重量平均分子量27万 ポリスチレン

3) 日本油脂 (株) 製 パーヘキシン25B

4) 日本油脂 (株) 製 パープチルP

5) 旭化成工業 (株) 製 タフテックH1041

6) 龍森 (株) 製 ヒューズレックスE-2

15 7) DSM (株) 製 ポリリン酸メラミン (重合度10)

すなわち、実施例1～5では、(C)成分として重合度が10のポリリン酸メラミンを用いることにより、いずれの組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/多

官能性不飽和結合含有化合物系においても、耐熱性を維持したままでV-0となった。

[実施例6～10]

- 硬化性樹脂組成物の組成を表2の通りに変えた以外は、実施例1と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら実施例6～10の測定結果を表2に示す。

表2

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 30 | | | 30 | 30 |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 30 | 30 | | |
| トリアリルイソシアヌレート | 10 | 10 | | 20 | |
| ビスフェノールA型エポキシ樹脂 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ノボラック型エポキシ樹脂 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| フェノール樹脂 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| イミダゾール | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| PH25B | 2 | 2 | | 2 | |
| melapur200 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 燃焼性試験(UL94)結果 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度℃ | 168 | 167 | 160 | 171 | 160 |
| 水浸漬後の重量減少分% | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

10

すなわち、実施例6～10では、(C)成分として重合度が10のポリリン酸メラミンを用いることにより、いずれの組成のポリフェニレンエーテル系樹脂／エポキシ樹脂系においても、耐熱性を維持したままでV-0となった。

[実施例11及び12]

- 15 (C)成分として重合度が3.9のポリリン酸メラミン(PMP-100、日産化学社製)を用いた以外は、実施例1及び2と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら実施例11及び12の測定結果を表3に示す。

表 3

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 11 | 12 |
|-----------------------|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 |
| GPPS | 4 | 4 |
| PH25B | 6 | 6 |
| PMP-100 ⁸⁾ | 30 | 30 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 181 | 180 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 |

8) 日産化学 (株) 製 ポリリン酸メラミン (重合度 3.9)

- 5 すなわち、実施例 11 及び 12 の結果により、(C) 成分として重合度が 3.9 のポリリン酸メラミンを用いても、ポリフェニレンエーテル系樹脂／多官能性不飽和結合含有化合物系において、耐熱性を維持したまま V-0 となることが分かる。

[実施例 13 及び 14]

- 10 硬化性樹脂組成物の組成を表 4 の通りに変えた以外は、実施例 1 と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら実施例 13 及び 14 の測定結果を表 4 に示す。

表 4

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 13 | 14 |
|----------------------|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 90 | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 10 |
| トリアリルイソシアヌレート | 10 | 90 |
| GPPS | | |
| PH25B | 3 | 10 |
| melapur 200 | 20 | 50 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 °C | 160 | 195 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 |

すなわち、実施例 13 及び 14 は、実施例 1 と比べて樹脂の組成を大きく変えたが、(C) 成分として実施例 1 と同じ重合度 10 のポリリン酸メラミンを用いており、結果としては、いずれも耐熱性を維持したまま V-0 となった。

[実施例 15]

実施例 2 と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これを 60℃ で 3 時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性樹脂組成物を得た。

10 この硬化性樹脂組成物を窒素気流下、真空プレス中で 180℃、90 分間加熱して硬化体である硬化樹脂組成物を得た。この硬化体の燃焼性試験結果は V-0 であった。また、実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 176℃ であった。更に、25℃、24 時間水浸漬後における硬化樹脂組成物の重量減少分は 0.0% であった。

15 [実施例 16]

実施例 2 と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これを PET フィルム上に塗布し、60℃ で 3 時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥してフィルム状の硬化性樹脂組成物を得た。

20 この硬化性樹脂組成物のフィルムを窒素気流下、真空プレス中で 180℃、90 分間加熱して硬化フィルムを得た。この硬化フィルムの燃焼性試験結果は V-0 であった。また、実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 175

℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における硬化フィルムの重量減少分は0.0%であった。

[実施例17]

実施例2と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これを厚さ18μmの銅箔の片面に樹脂層の厚さが50μmとなるようにバーコータで塗布し、その後エアーオーブン中で60℃で3時間乾燥させ樹脂付き銅箔を作製した。

次に、この樹脂付き銅箔を2枚重ね合わせ、180℃、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体の燃焼性試験結果はV-0であった。また、実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は176℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分は0.0%であった。

上記実施例15～17の結果を表5にまとめて示す。

表5

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 15 | 16 | 17 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | 50 | 50 | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 46 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 |
| melapur200 | 30 | 30 | 30 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 176 | 175 | 176 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

15

すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体においても、(C)成分として重合度が10のポリリン酸メラミンを用いることにより、耐熱性を維持したままV-0となった。

[実施例18]

20 <9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(アリルホスファ)フェナントレン-10-オキシド(略称:HCA-アリル)の合成>

環流冷却器付きの500ml三つ口フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキ

サー 10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (三光社製、商品名 : HCA) 54.1 g、臭化アリル (和光純薬製、特級) 35 g、メタノール (和光純薬製、特級) 300 g、トリエチルアミン (和光純薬製、特級) 30 g を加え、メタノールが穏やかに環流冷却器内を環流する程度まで加熱し、そのまま 8 時間
5 反応させた。それからフラスコを室温まで冷却し、ロータリーエバポレーターを用いてメタノールを減圧留去した後、残査を減圧蒸留 (0.1 mmHg、140℃) し、反応型置換基を有する 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体である 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10- (アリルホスファ) フェナントレン-10-オキシド (略称 : HCA-
10 -アリル) 約 45 g を得た。

<積層体の製造・評価>

(A) 成分として、30℃、0.5 g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が 0.54 のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 50 部 ; (B) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 46 部 ; ポリ
15 スチレン (GPPS、重量平均分子量 27 万) 4 部 ; (C) 成分として上記 HCA-アリル 30 部 ; 硬化促進剤としてパーヘキシン 25 B (日本油脂社製) 6 部をトルエンに溶解させて硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、実施例 1 と同様に積層体を作製し、燃焼性試験を行った。積層体の燃焼性試験結果は V-0 であった。また、実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 170℃で
20 あった。更に、25℃、24 時間水浸漬後における積層体の重量減少分は 0.0 % であった。

[実施例 19~22]

硬化性樹脂組成物の組成を表 6 の通りに変えた以外は、実施例 18 と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後に
25 おける積層体の重量減少分の測定を行った。

上記実施例 18~22 の測定結果を表 6 に示す。

表 6

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | | | | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 | | 55 | 66 |
| アリル化ポリフェニレンエーテル | | | 60 | | |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 40 | 45 | 30 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 | | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 | 6 | |
| PBP | | | | | 2 |
| SEBS | | | | 10 | |
| シリカ | | | | 42 | |
| HCAーアリル | 30 | 30 | 30 | 30 | 20 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 °C | 170 | 168 | 168 | 174 | 161 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

- すなわち、実施例18～22においては、(C)成分として、反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキンド誘導体であるHCAーアリルを用いることにより、いずれの組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/多官能性不飽和結合含有化合物系においても、耐熱性を維持したままでV-0となった。

[実施例23～25]

- 10 硬化性樹脂組成物の組成を表7の通りに変えた以外は、実施例18と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら実施例23～25の測定結果を表7に示す。

表 7

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 23 | 24 | 25 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 30 | | 30 |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 30 | |
| トリアリルイソシアヌレート | 10 | 10 | 20 |
| ビスフェノールA型エポキシ樹脂 | 20 | 20 | 20 |
| ノボラック型エポキシ樹脂 | 20 | 20 | 20 |
| フェノール樹脂 | 20 | 20 | 20 |
| イミダゾール | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| PH25B | 2 | 2 | 2 |
| HCA-アリル | 30 | 30 | 30 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 162 | 161 | 166 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

- すなわち、実施例23～25においては、(C)成分として、反応型置換基を
- 5 有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキソ誘導体であるHCA-アリルを用いることにより、いずれの組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/エポキシ樹脂系においても、耐熱性を維持したままでV-0となった。

[実施例26]

- 10 実施例19と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これを60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性樹脂組成物を得た。

- この硬化性樹脂組成物を窒素気流下、真空プレス中で180℃、90分間加熱して硬化体である硬化樹脂組成物を得た。この硬化体について燃焼性試験を行ったところ、燃焼性試験結果はV-0であった。また、実施例1と同様にTMAか
- 15 ら求めたガラス転移温度は171℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における硬化樹脂組成物の重量減少分は0.0%であった。

[実施例27]

実施例19と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これをPETフィルム上に塗布し、60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥してフィ

ルム状の硬化性樹脂組成物を得た。

この硬化性樹脂組成物のフィルムを窒素気流下、真空プレス中で180℃、90分間加熱して硬化フィルムを得た。この硬化フィルムについて燃焼性試験を行ったところ、燃焼性試験結果はV-0であった。また、実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は170℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における硬化フィルムの重量減少分は0.0%であった。

[実施例28]

実施例19と同様に硬化性樹脂組成物のワニスを作製し、これを厚さ18μmの銅箔の片面に樹脂層の厚さが50μmとなるようにバーコータで塗布し、その後エアークリーン中で60℃で3時間乾燥させ樹脂付き銅箔を作製した。

次に、この樹脂付き銅箔を2枚重ね合わせ、180℃、40kg/cm²で90分間プレス成形機を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体について燃焼性試験を行った。燃焼性試験結果はV-0であった。また、実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は170℃であった。更に、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分は0.0%であった。

上記実施例26～28の結果を表8にまとめて示す。

表8

(各成分の単位：重量部)

| 実施例No. | 26 | 27 | 28 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | 50 | 50 | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 46 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 |
| HCA-アリル | 30 | 30 | 30 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 171 | 170 | 170 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体においても、(C)成分として、反応型置換基を有する9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド

誘導体であるHCAーアリルを用いることにより、耐熱性を維持したままでV-0となった。

[比較例1～5]

- (C) 成分として、重合度10のポリリン酸メラミン (melapur 200 5 (登録商標)、DSM社製) の代わりに、同部数の重合度2.6のポリリン酸メラミン (MPP-A、三和ケミカル製) を用いた以外は、実施例1～5と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性試験、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら比較例1～5の測定結果を表9にまとめて示す。

10

表9

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | | | | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 | | 55 | 66 |
| アリル化ポリフェニレンエーテル | | | 60 | | |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 40 | 45 | 30 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 | | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 | 6 | |
| PBP | | | | | 2 |
| SEBS | | | | 10 | |
| シリカ | | | | 42 | |
| MPP-A ⁹⁾ | 30 | 30 | 30 | 30 | 20 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 °C | 180 | 178 | 177 | 184 | 163 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |

9) 三和ケミカル (株) 製 ポリリン酸メラミン (重合度2.6)

- すなわち、重合度が2.6のポリリン酸メラミンを用いた場合、耐熱性を維持したままでV-0にはなったが、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分が0.2～0.3%であり、実用に供し得なかった。

[比較例6及び7]

(C) 成分として、重合度10のポリリン酸メラミン (melapur 200

(登録商標)、DSM社製)の代わりに、同部数の重合度1.5のポリリン酸メラミン(プラネロンNP、三井化学ファイン社製)を用いた以外は、実施例1及び2と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性試験、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の測定を行った。これら比較例6

5 及び7の測定結果を表10にまとめて示す。

表10

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 6 | 7 |
|------------------------|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 |
| GPPS | 4 | 4 |
| PH25B | 6 | 6 |
| プラネロンNP ¹⁰⁾ | 30 | 30 |
| 燃焼性試験(UL94)結果 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度℃ | 179 | 178 |
| 水浸漬後の重量減少分% | 0.4 | 0.4 |

10) 三井化学ファイン(株)製 ポリリン酸メラミン(重合度1.5)

10

すなわち、重合度が1.5のポリリン酸メラミンを用いても、耐熱性を維持したままでV-0にはなったが、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分が0.4%となり、実用に供し得なかった。

[比較例8～10]

15 (C)成分として、重合度10のポリリン酸メラミン(melapur200(登録商標)、DSM社製)の代わりに、同部数の重合度2.6のポリリン酸メラミン(MPP-A、三和ケミカル製)を用いた以外は、実施例15～17と同様に、それぞれ硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体を作製し、燃焼性試験、ガラス転移温度、及び水浸漬後における積層体の重量減少分の

20 測定を行った。これら比較例8～10の測定結果を表11にまとめて示す。

表 1 1

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | 50 | 50 | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 46 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 |
| MPP-A | 30 | 30 | 30 |
| 燃焼性試験 (UL94) 結果 | V-0 | V-0 | V-0 |
| ガラス転移温度 ℃ | 176 | 176 | 175 |
| 水浸漬後の重量減少分 % | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

- すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体においても、重合度が2.6のポリリン酸メラミンでは、耐熱性を維持したままでV-0にはなるが、25℃、24時間水浸漬後における積層体の重量減少分が0.2%となり、実用に供し得なかった。

[比較例11～15]

- (C) 成分である、重合度10のポリリン酸メラミン (melapur 200 (登録商標)、DSM社製) または実施例18で合成したHCA-アリルの添加部数を5部に変えた以外は、実施例1～5と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、すべて燃焼した (表12)。なおここで、燃焼とは、V-0に到達しなかったことを意味する。

表 1 2

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ポリフェニレンエーテル | 50 | | | | |
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル | | 50 | | 55 | 66 |
| アリル化ポリフェニレンエーテル | | | 60 | | |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 40 | 45 | 30 |
| GPPS | 4 | 4 | 4 | | 4 |
| PH25B | 6 | 6 | 6 | 6 | |
| PBP | | | | | 2 |
| SEBS | | | | 10 | |
| シリカ | | | | 42 | |
| melapur 200 | 5 | | 5 | 5 | 5 |
| HCA-アリル | | 5 | | | |
| 燃焼性試験 (UL 94) 結果 | 燃焼* | 燃焼* | 燃焼* | 燃焼* | 燃焼* |

* V-0に到達しなかった。

- 5 すなわち、(C)成分として重合度が3以上のポリリン酸メラミンまたは反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を用いても、添加部数が(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対し10部未満の場合には、十分な難燃性が発現しなかった。

10 [比較例16～17]

(C)成分である、重合度10のポリリン酸メラミン(melapur 200 (登録商標)、DSM社製)または実施例18で合成したHCA-アリルの添加部数を85部に変えた以外は、実施例2と同様に硬化性複合材料および積層体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、いずれも硬化性樹脂組成物のワニス粘度が

- 15 高すぎて含浸できなかった(表13)。

表 1 3

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 16 | 17 |
|--------------------------|----|----|
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル | 50 | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 |
| G P P S | 4 | 4 |
| P H 2 5 B | 6 | 6 |
| m e l a p u r 2 0 0 | 85 | |
| H C A - アリル | | 85 |
| 燃焼性試験 (U L 9 4) 結果 | * | * |

*：ワニス粘度が高すぎて含浸できなかった。

- 5 すなわち、(C)成分として重合度が3以上のポリリン酸メラミンまたは反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を用いても、添加部数が(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対し80部を超えた場合には、硬化性樹脂組成物のワニス粘度が高くなりすぎて、基材に含浸させることができなかった。

10 [比較例18～20]

- (C)成分である、重合度10のポリリン酸メラミン(melapur 200 (登録商標)、DSM社製)の添加部数を5部に変えた以外は、実施例15～17と同様に、それぞれ硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体を作製し、燃焼性試験を行ったところ、硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び積層体はいずれも燃焼した(表14)。なおここで、燃焼とは、V-0に到達しなかつたことを意味する。
- 15

表 1 4

(各成分の単位：重量部)

| 比較例No. | 18 | 19 | 20 |
|--------------------------|-----|-----|-----|
| 無水マレイン酸変性ポリフェニレン エーテル | 50 | 50 | 50 |
| トリアリルイソシアヌレート | 46 | 46 | 46 |
| G P P S | 4 | 4 | 4 |
| P H 2 5 B | 6 | 6 | 6 |
| m e l a p u r 2 0 0 | 5 | 5 | 5 |
| 燃焼性試験 (UL 94) 結果 | 燃焼* | 燃焼* | 燃焼* |

* V-0 に到達しなかった。

- 5 すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化樹脂組成物、硬化フィルム及び樹脂付き銅箔の積層体において、重合度が3以上のポリリン酸メラミンを用いても、添加部数が(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対し10部未満の場合には、十分な難燃性が発現しなかった。

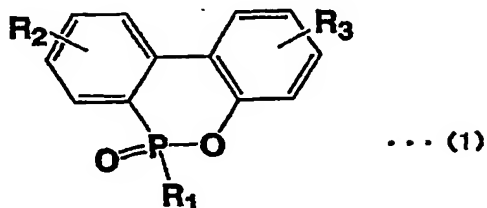
産業上の利用可能性

- 10 本発明により、ハロゲンフリーでありながら、ポリフェニレンエーテル樹脂の特徴である耐熱性を維持し且つ十分な難燃性（例えばUL 94試験でV-0）を有する硬化性樹脂組成物を提供することが可能となる。

請求の範囲

1. ポリフェニレンエーテル系樹脂、架橋剤、および重合度3以上のポリリン酸メラミンおよび下記式(1)

5



10 (ここで、 R_1 は、ビニル基、アリル基、メタリル基または1-ブテニル基であり、 R_2 および R_3 は、水素原子または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基から独立に選択される)

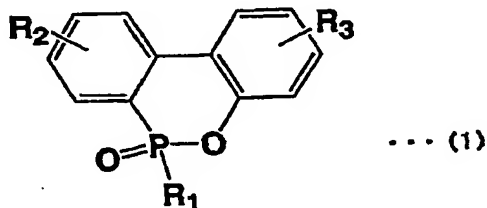
で示される反応型置換基を有する9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の

15 リン化合物を含有し、該ポリフェニレンエーテル系樹脂および該架橋剤の合計量100重量部に対し、該ポリフェニレンエーテル系樹脂が10~98重量部、該架橋剤が90~2重量部、該リン化合物が10~80重量部の割合で含まれる、硬化性樹脂組成物。

2. 前記リン化合物が、重合度3以上のポリリン酸メラミンである、請求項1
20 記載の硬化性樹脂組成物。

3. 前記リン化合物が、下記式(1)

25



(ここで、 R_1 は、ビニル基、アリル基、メタリル基または1-ブテニル基であり、 R_2 および R_3 は、水素原子または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基から独立に選択される)

で示される反応型置換基を有する 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体である、請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

4. 前記架橋剤が多官能性不飽和結合含有化合物である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

5. 前記架橋剤がエポキシ樹脂である、請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

6. 前記ポリフェニレンエーテル系樹脂が、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、および/または ii) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および/または酸無水物との反応生成物である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

7. フィルム形状を有する請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

8. 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化樹脂組成物。

9. 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を 5～90 重量%の割合で含有することを特徴とする硬化性複合材料。

10. 請求項 9 記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

20 11. 請求項 10 記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

12. 金属箔と該金属箔の片面に形成された請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物の膜からなる樹脂付き金属箔。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08K5/49, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08K5/49, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| EX | JP 2000-290490 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none) | 1, 2, 4-12 |
| Y | US 4900768 A (GENERAL ELECTRIC CO), 13 February, 1990 (13.02.90), Claims & EP 135124 A & CA 1257031 A & JP 60-84341 A | 1, 2, 8-10 |
| Y | JP 2-233757 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September, 1990 (17.09.90), Claims & EP 382312 B & KR 9305399 B & DE 69020749 T2 | 1, 2, 4, 6-12 |
| Y | JP 2000-129263 A (Rin Kagaku Kogyo K.K.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims, Par. No. [0047] (Family: none) | 1, 2, 4, 6-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November, 2000 (14.11.00)

Date of mailing of the international search report

28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 7-316415 A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims, Par. No. [0011] (Family: none) | 1,2,4,6-12 |
| Y | JP 8-176450 A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims, Par. No. [0012] (Family: none) | 1,2,4,6-12 |
| A | JP 4-370134 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 December, 1992 (22.12.92), Claims (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 3-275761 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 March, 1990 (26.03.90), Claims (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 4-117452 A (Mitsubishi Kasei Polytec Co.), 17 April, 1992 (17.04.92), Claims (Family: none) | 1-12 |
| A | DE 4130488 A (BAYER AG), 18 March, 1993 (18.03.93), Claims (Family: none) | 1-12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08K5/49, B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08K5/49, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| EX | JP, 2000-290490, A (旭化成工業株式会社) 17. 10月. 2000 (17. 10. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1, 2, 4-12 |
| Y | US, 4900768, A (GENERAL ELECTRIC CO) 13. 2月. 1990 (13. 02. 90) 特許請求の範囲&EP, 135124, A&CA, 125703 1, A&JP, 60-84341, A | 1, 2, 8-10 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 2-233757, A (旭化成工業株式会社) 17. 9月. 1990 (17. 09. 90) 特許請求の範囲&EP, 382312, B&KR, 930539 9, B&DE, 69020749, T2 | 1, 2, 4, 6-12 |
| Y | JP, 2000-129263, A (燐化学工業株式会社) 9. 5 月. 2000 (09. 05. 00) 特許請求の範囲及び【0047】 (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 6-12 |
| Y | JP, 7-316415, A (住友ベークライト株式会社) 5. 1 2月. 1995 (05. 12. 95) 特許請求の範囲及び【0011】 (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 6-12 |
| Y | JP, 8-176450, A (住友ベークライト株式会社) 9. 7 月. 1996 (09. 07. 96) 特許請求の範囲及び【0012】 (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 6-12 |
| A | JP, 4-370134, A (旭化成工業株式会社) 22. 12 月. 1992 (22. 12. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP, 3-275761, A (松下電工株式会社) 26. 3月. 1 990 (26. 03. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP, 4-117452, A (三菱化成ポリテック株式会社) 1 7. 4月. 1992 (17. 04. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | DE, 4130488, A (BAYER AG) 18. 3月. 1993 (1 8. 03. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |